

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-301846

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl. C07D209/82
 A01N 43/38
 B01J 23/44
 // C07B 61/00

(21)Application number : 07-131008

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
 NIPPON STEEL CORP
 AGRO KANESHO CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.1995

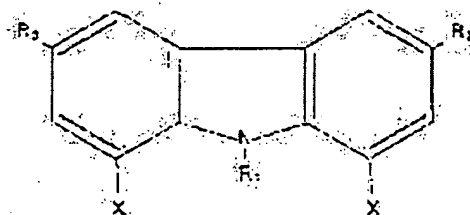
(72)Inventor : ISHIKAWA TADATAKA
 MITAMURA SHUICHI
 SOEDA MAHITO
 WATANABE SHIYUNNOSUKE

(54) CARBAZOLE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND AGRICULTURAL FUNGICIDE
 COMPRISING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new carbazole derivative useful as an fungicidal active compound for agriculture.

CONSTITUTION: This carbazole derivative is shown by the formula [X is a halogen; R₂ and R₃ are each NO₂, NH₂ or NHA (A is a 1-4C straight-chain alkylcarbonyl or a 1-4C straight-chain alkylsulfonyl); R₁ is H or A; with the proviso that when R₂ and R₃ are NO₂, X is F and R₁ is H, when R₂ and R₃ are each NH₂ or NHA, R₁ is H, when one of R₂ and R₃ is NH₂ and the other is NHA, R₁ is A] such as 1,8-difluoro-3,6-dinitro-9H-carbazole. The compound of the formula, for example, is obtained by halogen exchange reaction of (A) 1,8-dichloro-3,6-dinitro-9H-carbazole and (B) potassium fluoride in an organic solvent, as 1,8-difluoro-3,6-dinitro-9H-carbazole corresponding to these substances.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-301846

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 209/82			C 0 7 D 209/82	
A 0 1 N 43/38			A 0 1 N 43/38	
B 0 1 J 23/44			B 0 1 J 23/44	X
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-131008

(22) 出願日 平成7年(1995)5月1日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000101123

アグロカネショウ株式会社

東京都港区赤坂四丁目2番19号

(72) 発明者 石川 維孝

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 細井 勇

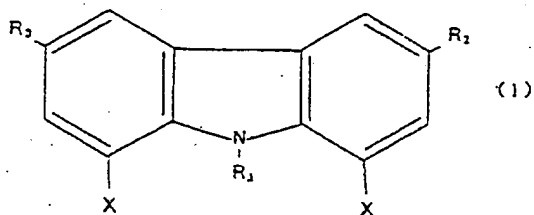
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルバゾール誘導体、その製造方法及びこれを有効成分とする農業用殺菌剤

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 新規な骨格を有する1,8-ジハロゲン-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾールおよびそのアミド誘導体とこれらの製造法、及びこのカルバゾール誘導体を有効成分とする農業用殺菌剤を提供する。

【構成】 下記式(1)

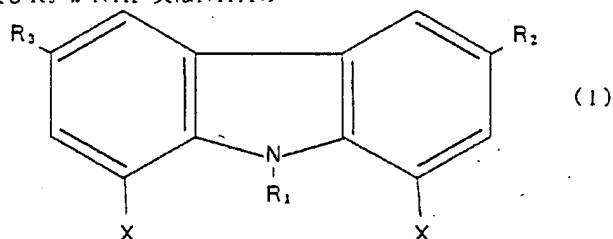


(式中Xはハロゲン、R₂ 及びR₃ はNO₂、NH₂ 又はNHA、R₁ は水素又はAを示す。但し、R₂ 及びR₃ がNO₂ の場合、Xはフッ素、R₁ は水素であり、R₂ 及びR₃ がNH₂ 又はNHAの場合、R₁ は水素であり、R₂ 及びR₃ の一方がNH₂ で、他方がNHAの場合、R₁ はAである。ここでAは炭素数1から4個の直鎖アルキルカルボニル又は炭素数1から4個の直鎖アル

キルスルホニルを示す) に示す新規な骨格のカルバゾール誘導体で、1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを有機溶媒中、フッ化カリウムとハロゲン交換させる方法などで得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体(式中、Xはハロゲンを示し、R₂及びR₃はNO₂、NH₂又はNHAを示し、R₁は水素又はAを示す。但し、R₂及びR₃がNO₂の場合、Xはフッ素、R₁は水素であり、R₂及びR₃がNH₂又はNHAの



【請求項2】 1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを有機溶媒中、フッ化カリウムとのハロゲン交換反応により、対応する1,8-ジフルオロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを得ることを特徴とするカルバゾール誘導体の製造方法。

【請求項3】 1,8-ジハロゲノ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを水、アルコール又は水とアルコールの混合物中、パラジウム/炭素の存在下に水素化ホウ素ナトリウムと反応させ、1,8-ジハロゲノ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾール又はその塩を得ることを特徴とするカルバゾール誘導体の製造法。

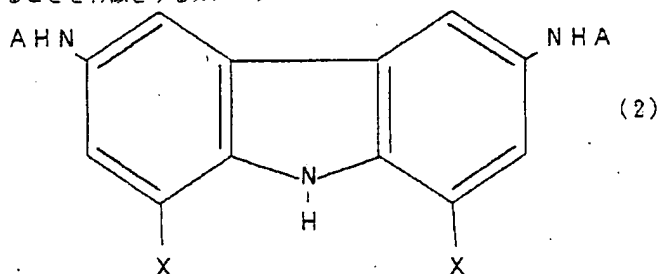
場合、R₁は水素であり、R₂及びR₃の一方がNH₂で、他方がNHAの場合、R₁はAである。ここで、Aは炭素数1から4個の直鎖アルキルカルボニル又は炭素数1から4個の直鎖アルキルスルホニルを示す)。

【化1】

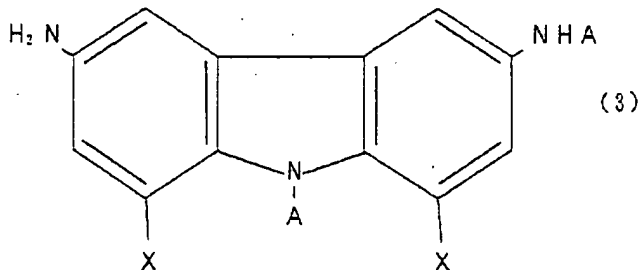
ル誘導体の製造法。

【請求項4】 1,8-ジハロゲノ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾール又はその塩を塩基の存在下に酸ハロゲン化物と反応させ、下記式(2)及び/又は式(3)で示す化合物を得ることを特徴とするカルバゾール誘導体の製造法(式中、Xはハロゲンを示し、Aは炭素数1から4個の直鎖アルキルカルボニル又は炭素数1から4個の直鎖アルキルスルホニルを示す)。

【化2】



【化3】



【請求項5】 請求項1に記載のカルバゾール誘導体を有効成分として含有する農薬用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は農薬用の殺菌活性化合物として有用なカルバゾール誘導体、その製造法及びこれを有効成分とする農薬用殺菌剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素基の導入は、医薬・農薬等の各種生理活性物質や色素・液晶等を始めとする有機機能性化

合物の合成に応用され、機能向上や新たな機能付加が報告されている。しかし、カルバゾール類へのフッ素基導入は報告が数例あるのみで、Allen SuschitzkyがJ. Chem. Soc., 1953, 3845-3848において報告しているジアゾカルバゾール類のBalz-Schiemann反応と、フルオロフェニルヒドラゾン類の環化反応によるモノフッ素化カルバゾールの合成法の二種類に大別される。Balz-Schiemann反応は不安定な反応中間体の取り扱いやタールの副生による収率の低下等の問題があり、また、フルオロフェニルヒドラゾンの環化反応は反応工程数が多く、生成物は

フッ素置換位置が異なる化合物の混合物となる欠点がある。

【0003】本発明の化合物を製造する出発原料の1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール及び1,8-ジクロロ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾールの製造法はP. Ziersch (Ber., 42, 3799, 1909) によって報告されている。しかし、1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールの酸性亜硫酸ソーダによる還元は反応に長時間を必要とし、反応の進行を細かくチェックする必要があり、分離精製が煩雑になる。

【0004】一方、上記カルバゾール誘導体の機能としては、ドイツ特許2431292号公報において、7-フルオロカルバゾール-1-カルボン酸の抗炎症作用について開示しているが、農薬としての研究例はない。米国特許 239 2067号 (1946) 公報において、1,8-ジハロゲノ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールが殺虫活性を有することを開示しているが、殺菌活性については言及していない。また、米国特許 3074959号公報 (1963) において、1,8-ジハロゲノ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾールのジイソシアネート、及びジイソチオシアネート誘導体が熱性ポリウレタン樹脂原料として有用であることを開示しているが、農薬としての研究例はなく、生理活性についてなんら言及していない。

【0005】さらに、従来から作物に発生する有害病を防除するため多くの農園芸用殺菌剤が提供されているが、なお種々の面において改良が必要であり、多剤併用による様々な病原菌の防除が研究されているが、これには限度がある。薬剤耐性の観点から新しい殺菌活性化合物の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、農薬用の殺菌剤として有用な新規な骨格を有するカルバゾール誘導体とこれらの製造法を提供することにある。また、本発明はこのカルバゾール誘導体を有効成分とする農薬用殺菌剤を提供することにある。

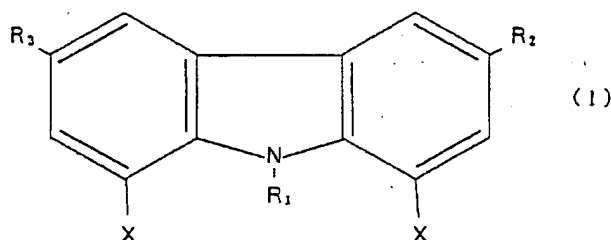
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは農薬としてのカルバゾール誘導体の合成とその農薬活性について種々研究しており、その一環として1,8-ジフルオロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール及び1,8-ジハロゲノ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾールの簡便かつ高収率合成法及び新規なジハロゲノジアミノカルバゾールのアミド誘導体の合成に成功し、農薬としての殺菌作用について調べた結果、本発明を見出した。

【0008】すなわち、本発明は下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体及びその製造方法並びにこれを有効成分とする農薬用殺菌剤にある(式中、Xはハロゲンを示し、R₂及びR₃はNO₂、NH₂又はNHAを示し、R₁は水素又はAを示す。但し、R₂及びR₃がNO₂の場合、Xはフッ素、R₁は水素であり、R₂及びR₃がNH₂又はNHAの場合、R₁は水素であり、R₂及びR₃の一方がNH₂で、他方がNHAの場合、R₁はAである。ここで、Aは炭素数1から4個の直鎖アルキルカルボニル又は炭素数1から4個の直鎖アルキルスルホニルを示す)。

【0009】

【化4】

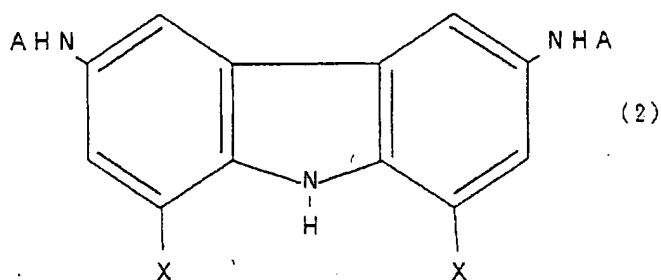


【0010】また、本発明は1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを有機溶媒中、フッ化カリウムとのハロゲン交換反応により、対応する1,8-ジフルオロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを得ることを特徴とするカルバゾール誘導体の製造方法であり、更に、また、本発明は1,8-ジハロゲノ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを水、アルコール又は水とアルコールの混合物中、パラジウム/炭素の存在下に水素化ホウ素ナトリウムと反応させ、1,8-ジハロゲノ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾール又はその無機酸塩、有機酸塩等の塩を得ることを特徴とするカルバゾール誘導体の製造方法にある。また、本発明

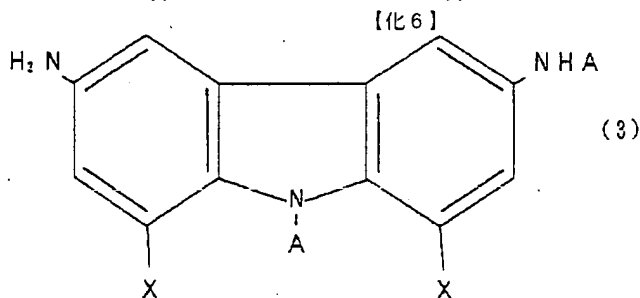
は1,8-ジハロゲノ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾール又はその無機酸塩、有機酸塩等の塩を、塩基の存在下に酸ハロゲン化物と反応させることにより、下記式(2)及び/又は式(3)で示すカルバゾール誘導体を得る方法にある(式(2)及び(3)において、Xはハロゲンを示し、Aは炭素数1から4個の直鎖アルキルカルボニル又は炭素数1から4個の直鎖アルキルスルホニルを示す。)

【0011】

【化5】



【0012】



【0013】1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールとフッ化カリウム (KF) とのハロゲン交換反応によって、本発明のカルバゾール誘導体を製造する方法において、使用する有機溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド等の非プロトン性極性溶媒が使用できる。KFはスプレードライ品、微粉末品のいずれでも使用できる。

【0014】KFを溶解させるためテトラフェニルホスホニウムブロミド等の相間移動触媒を使用することもできる。相間移動触媒を使用しない場合、反応時間が通常より長くなり、KFの使用量が多くなる。反応温度は室温から150℃で、好ましくは40~100℃である。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却すると、1,8-ジフルオロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールのカリウム塩が析出する。

【0015】1,8-ジハロゲン-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールを、パラジウム/炭素 (Pd/C) 存在下に水素化ホウ素ナトリウムと反応させる方法では、溶媒として水やメタノール、エタノール等のアルコールなどが用いられ、これらは単独又は混合液でも使用できる。この方法では基質の溶解を高めるために炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ、水酸化アルカリ等の塩基存在下で反応を行うこともできる。塩基存在下に還元反応を行うと、反応時間を短くすることができる。反応温度は、通常氷零下から100℃で、好ましくは4~50℃である。前記の温度で反応を行う場合、反応時間は、通常1時間以内で終了し、無色透明の反応溶液にPd/Cだけが懸濁した状態となり、反応の終末点が容易に判別できる。未反応の原料が存在する場合でも、濾別により容易に原料を分離することができ、目的のジアミノ誘導体を容易に得ることができる。

【0016】1,8-ジハロゲン-3,6-ジアミノ-9H-カルバ

ゾール又はその塩を塩基の存在下に酸クロリドと反応させる方法では、上記式(2)で示されるカルバゾール誘導体と、式(3)で示されるカルバゾール誘導体の混合物が得られる。この方法で使用する溶媒は、酸クロリドと反応しないものである限り特に限定されないが、無水の水溶性有機溶媒は単離操作が簡便である。好ましい溶媒としては、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、アセトン、アセトニトリル (MeCN) 等である。

【0017】また、塩基としては、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ等の無機塩基及びトリエチルアミン等の3級アミン類が使用できる。反応温度は室温から使用する溶媒の沸点の範囲内である。通常は室温から50℃で反応は進行する。この反応では、式(2)及び式(3)で表される2種類の構造異性体の混合物が得られるが、再結晶あるいはカラムクロマトグラフィー等の通常用いる分離精製法で単離することができる。

【0018】本発明で提供されるカルバゾール誘導体は、農園芸作物の重要な各種の病害に優れた効果を示す。実際に、本発明のカルバゾール誘導体は保護すべき作物あるいは作物が生育している土壌に対して、農薬上許容される担体中に約15ppm~10,000ppm、好ましくは100ppm~約1,000ppmの範囲で本発明のカルバゾール誘導体を分散させて用いるとき、稲いもち病、稲紋枯病、稲ごま葉病、小麦赤さび病、大麦うどんこ病、キュウリべと病、トマト疫病及びトマト輪紋病等の各種病害から作物を保護することができる。

【0019】本発明のカルバゾール誘導体を殺菌剤の有効成分として実際に使用する場合は、通常、固体担体、溶剤、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、液剤、マイクロカプセル剤、マイクロエマルジョン剤、水和剤、懸濁剤、顆粒水和剤等に製剤する。これらの製剤には、有効成分として本発明カルバゾール誘導体を重量比で0.002~80%、好ましくは、0.01~70%含

有する。

【0020】固体担体としては、カオリンクレイ、アッタパルジャイトクレイ、ベントナイト、酸性白土、パイロフェライト、タルク、珪藻土、方解石、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水珪酸等の、微粉末あるいは粒状物があげられ、溶剤としては、キシレン、ナフサ類、メチルナフタレン、パラフィン類、マシン油等の芳香族及び脂肪族炭化水素類、イソプロパノール、ブタノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、セロソルブ、カービトール等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、水等があげられる。

【0021】乳化、分散、湿添等のために用いられる界面活性剤としては、リグニンスルホン酸塩、ポリナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化及びベンジル化フェニルエーテルのリン酸及び硫酸エステル塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンスチレン化及びベンジル化フェニルエーテル類等の非イオン界面活性剤等があげられる。

【0022】その他の製剤補助剤としては、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース、ゼンサンガム、ウエランガム、酸性リン酸イソプロピル等をあげることができる。

【0023】典型的な水和剤は、本発明のカルバゾール誘導体を約5〜50重量部、陰イオン界面活性剤2〜5重量部、含水珪酸担体5〜20重量部及び、その全体を100重量部にするに充分な量のクレイ等の固体と混合して10ミクロン以下に粉砕することによって調製される。

【0024】乳剤は、本発明カルバゾール誘導体1〜10重量部、非イオン界面活性剤5〜15重量部、陰イオン界面活性剤1〜10重量部、そしてその全体を100重量部にするに充分な量の不活性な溶剤と混合することによって調製することができる。

【0025】懸濁剤は、本発明カルバゾール誘導体10〜30重量部、非イオン界面活性剤1〜5重量部、ゼンサンガムなどの補助剤0.1〜0.3重量部、そしてその全体を100重量部にするに充分な量の水を混合し、粒度が3ミクロン程度になるまで湿式粉砕することで調

製することができる。

【0026】

【実施例】以下に、実施例を示す。

実施例1

1,8-ジフルオロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールの製造
1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール0.2g、テトラフェニルホスホニウムブロミド0.14g、無水KFO.1gを、無水アセトニトリル16ml中に添加し、加熱還流下に撹拌した。撹拌後、熱時濾過する。濾液を室温まで冷却して結晶を析出させ、冷水で洗浄すると赤色針状結晶の1,8-ジフルオロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾールのカリウム塩を得た。m.p.:295℃(分解)、MS:292 (M+-H)

【0027】実施例2

1,8-ジクロロ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾールの製造
1,8-ジクロロ-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール0.2gと10%Pd/C0.4gをメタノール20mlに懸濁させ、氷冷下に撹拌しながら水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)0.1gを添加した。2時間撹拌後、濃塩酸4mlを添加して過剰のNaBH₄を不活性化した。溶媒を留去した後、残渣に水80mlを加え、20%KOH水溶液でアルカリ性とした後、この混合物をジエチルエーテルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して、1,8-ジクロロ-3,6-ジアミノ-9H-カルバゾールの塩酸塩0.15gを得た。¹H-NMR(CDC1₃中)測定結果; δ ppm: 3.50~4.50(4H, br, NH₂), 6.80(2H, s, Ar-H), 7.15(2H, s, Ar-H), 9.48(1H, s, NH), MS: 266(M⁺), 元素分析結果; 計算値(C₁₂H₉Cl₂N₃として): C=54.16%, H=3.41%, N=15.79%, 測定値: C=54.05%, H=3.48%, N=15.65%

【0028】実施例3

1,8-ジクロロ-3,6-ジアセトアミド-9H-カルバゾール及び1,8-ジクロロ-3-アセトアミド-9-アセチルカルバゾールの製造

3,6-ジアミノ-1,8-ジクロロ-9H-カルバゾール塩酸塩をテトラヒドロフラン(THF)に懸濁させ、トリエチルアミンを室温で滴下し、30分撹拌後、アセチルクロリドを滴下した。薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、反応混合物に水を添加し、析出する結晶を濾取した。また、濾液は酢酸エチルで抽出した。抽出液は飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた残渣を先に濾取した結晶と合わせて酢酸エチルと石油エーテルの混合液で再結晶し、1,8-ジクロロ-3,6-ジアセトアミド-9H-カルバゾールと、1,8-ジクロロ-3-アセトアミド-9-アセチルカルバゾールの1:1の混合物を得た。m.p.:170~174℃(分解)、¹H-NMR(DMSO-d₆中)測定結果; δ ppm: 2.09(s, CH₃), 7.75 and 7.7(s, Ar-H, 1:1), 8.24 and 8.2(s, Ar-H, 1:1), 10.1(s, NH),

11.49 (s, NH), MS: 350 (M+)

【0029】実施例4

1,8-ジクロロ-3,6-ジメチルスルホニルアミド-9H-カルバゾール及び1,8-ジクロロ-3-メチルスルホニルアミド-9-メチルスルホニルカルバゾールの製造

3,6-ジアミノ-1,8-ジクロロ-9H-カルバゾール塩酸塩をテトラヒドロフラン (THF) に懸濁させ、トリエチルアミンを室温で滴下し、30分攪拌後、メタンスルホニルクロリドを滴下した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認した時点で反応混合物に水を添加し析出した結晶を濾取、水洗した。得られた粗結晶をエタノールと水の混合液で再結晶し、無色針状結晶の1,8-ジクロロ-3,6-ジメチルスルホニルアミド-9H-カルバゾールと、1,8-ジクロロ-3-メチルスルホニルアミド-9-メチルスルホニルカルバゾールの1:1の混合物を得た。m.p. 149 ~ 152 °C (分解)、¹H-NMR (DMSO-d₆ 中) 測定結果; δ ppm.: 2.95, 2.98 and 3.0 (s, CH₃, 1:1:2), 7.38 and 7.43 (s, Ar-H, 1:1), 7.91 and 7.93 (s, Ar-H, 1:1), 9.71 (s, NHMs), MS: 422 (M+)

【0030】次に本発明のカルバゾール誘導体の殺菌剤としての製剤例を示す。部は重量部である。

製剤例1

アトマイザーで粒径10ミクロン以下に微粉碎した本発明のカルバゾール誘導体を50部、リグニンスルホン酸カルシウム3部、ラウリル硫酸ナトリウム2部、合成含

水珪酸10部及びクレー35部をよく粉碎混合して各々水和剤を得た。

【0031】製剤例2

本発明のカルバゾール誘導体5部、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル9部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部及びキシレン75部をよく混合して各々乳剤を得た。

【0032】製剤例3

アトマイザーで粒径10ミクロン以下に微粉碎した本発明のカルバゾール誘導体25部、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルサルフェート塩3部、ザンサンガム0.15部、水69部を混合し、粒度が3ミクロン以下になるまで湿式粉碎して各々懸濁剤を得た。

【0033】上記各製剤の殺菌効果を試験した。

試験例1

稲いもち病に対する効果

直径6cmのポットで育成させた4葉期の稲苗(品種: コシヒカリ)に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に稲いもち病菌 (*Pyricularia oryzae*) の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、25℃の高湿度の部屋に24時間放置後、温室で管理した。接種の7日後に葉上に形成された病斑数を調査し、以下の式(A)から防除価を算出した。得られた防除価を以下の基準に基いて等級付けした結果を表1に示す。

$$\text{防除価 (\%)} = (1 - \text{処理区病斑数} / \text{無処理区病斑数}) \times 100 \quad (\text{A})$$

【0034】防除価の等級付けの基準

0	効果なし。
1	1 ~ 20%の防除価
2	21 ~ 40%の防除価
3	41 ~ 60%の防除価

4	61 ~ 80%の防除価
5	81 ~ 100%の防除価

【0035】

【表1】

殺菌剤の種類	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 の 等 級							
		試験例1 RIB	試験例2 RSB	試験例3 RBS	試験例4 WBR	試験例5 BPM	試験例6 CDM	試験例7 TLB	試験例8 TEB
実施例1のカルバゾール製剤	256	3	3	1	0	0	0	0	1
実施例2のカルバゾール製剤	256	5	0	—	5	5	0	5	5
実施例3のカルバゾール製剤	256	1	1	1	1	0	0	0	0
実施例4のカルバゾール製剤	256	5	3	3	2	1	3	0	3
対照 (キノンド-WP40)	256	3	3	3	4	0	4	4	4

RIB: 稲いもち病

RSB: 稲紋枯病

RBS: 稲こま葉枯病

WBR: 小麦赤さび病

BPM: 大麦うどんこ病

CDM: キュウリべと病

TLB: トマト疫病

TEB: トマト輪紋病

【0036】試験例2

稲紋枯病に対する効果

直径9cmのポットで育成させた5葉期の稲（品種：コシヒカリ）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量を散布した。風乾1日後、第3葉鞘部に予

$$\text{防除値 (\%)} = (1 - \text{処理区病班長} / \text{無処理区病班長}) \times 100 \quad (\text{B})$$

【0037】試験例3

稲ごま葉枯病に対する効果

直径6cmのポットで育成させた4葉期の稲苗（品種：コシヒカリ）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に稲ごま葉枯病菌（*Cochliobolus miyabeanus*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、25℃の高湿度の部屋に24時間放置後、温室で管理した。接種の7日後に葉上に形成された病班数を調査し、試験例1の式（A）に従って防除値を算出した。

防除値の等級を表1に示す。

【0038】試験例4

小麦赤さび病菌に対する効果

直径6cmのポットで育成させた2葉期の小麦（品種：農林61号）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に、小麦赤さび病（*Puccinia recondita*）の夏孢子懸濁液を噴霧接種し、25℃の高湿度の部屋に24時間放置後、温室で管理した。接種の7日後に葉上に形成された病班数を調査し、試験例1の式（A）に従って防除値を算出した。防除値の等級を表1に示す。

$$\text{防除値 (\%)} =$$

$$(1 - \text{処理区病班面積率} / \text{無処理区病班面積率}) \times 100 \quad (\text{C})$$

$$\text{病班面積率 (\%)} = \Sigma \text{指数} / \text{調査葉数} \quad (\text{D})$$

【0041】

【表2】

指数	病班面積
100	50～100%
50	25～49%
25	13～25%
12.5	6～12%
6.25	1～5%
0	0

【0042】試験例7

トマト疫病に対する効果

直径6cmのポットで育成させた3葉期のトマト（品種：大型福寿）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に、トマト疫病菌

めPDA培地で培養しておいた稲紋枯病菌（*Rhizoctonia solani*）を接種し、高湿度の温室に静置した。接種の10日後に葉鞘部に形成した病班長を調査し、以下の式（B）より防除値を算出した。防除値を上記と同様の基準で等級付けした結果を表1に示す。

【0039】試験例5

大麦うどんこ病に対する効果

直径6cmのポットで育成させた2葉期の大麦（品種：アカギ二条）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に、大麦うどんこ病菌（*Erysiphegraminis*）の分生孢子を落下接種し、温室で管理した。接種の7日後に葉上に形成された病班数を調査し、試験例1の式（A）に従って防除値を算出した。防除値の等級を表1に示す。

【0040】試験例6

キュウリべと病に対する効果

直径6cmのポットで育成させた1、5葉期のキュウリ（品種：相模半白）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度になるよう水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に、キュウリべと病菌（*Pseudoperonospora cubensis*）の遊走子懸濁液を噴霧接種し、25℃の高湿度の部屋に24時間放置後、温室で管理した。接種の7日後に葉上に形成された病班面積率を式（D）及び表2に従い、防除値を式（C）に従って算出した。防除値の等級を表1に示す。

（*Phytophthora infestans*）の遊走子懸濁液を噴霧接種し、20℃の高湿度の部屋に24時間放置後、温室で管理した。接種の3日後に葉上に形成された病班面積率を試験例6の基準に従い調査し、防除値を算出した。防除値の等級を表1に示す。

【0043】試験例8

トマト輪紋病に対する効果

直径6cmのポットで育成させた2葉期のトマト（品種：大型福寿）に、製剤例1に従って水和剤に製剤した本発明殺菌剤を、所定濃度となるように水で希釈し、スプレーガンにて十分量散布した。風乾1日後に、トマト輪紋病菌（*Alternaria solani*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、25℃の高湿度の部屋に調査まで放置した。接種の3日後に葉上に形成された病班面積率を試験例6の基準に従い調査し、防除値を算出した。防除値の等級を表1に示す。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、新規な骨格を有するカ

ルバゾール誘導体が提供され、このカルバゾール誘導体 は農薬用殺菌剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 三田村 修一

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 副田 眞日止

福岡県遠賀郡遠賀町大字今古賀97-8

(72)発明者 渡辺 俊之助

埼玉県所沢市下安松852 アグロカネショ
ウ株式会社研究所内